



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer: 0 209 684
A1

2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86107515.8

51 Int. Cl. 4: C09D 3/72, C08G 18/67

22 Anmeldetag: 03.06.86

30 Priorität: 20.07.85 DE 3526016

71 Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.87 Patentblatt 87/05

72 Erfinder: Flakus, Werner, Dr.
Dürerstrasse 23
D-4350 Recklinghausen (DE)

31 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

54 Lagerstabile, strahlenhärtbare, NCO-freie wässrige Emulsionen.

57 Die Erfindung betrifft lagerstabile, strahlenhärtbare, NCO-freie, wässrige Emulsionen auf Basis ionischer Urethanammoniumacrylate, bestehend aus zu 10 - 60 Äquivalent-% NCO mit Hydroxyalkylacrylat, partiell acrylierten cycloaliphatischen Polyisocyanaten, die anschließend zu 20 - 75 Äquivalent-% NCO mit Polyhydroxylverbindungen, danach zu 5 - 15 Äquivalent-% NCO mit Na-Salzen von Aminocarbonsäuren und schließlich mit Wasser und/oder der 1 - 5 Äquivalent-% NCO entsprechenden Menge an aliphatischen Diaminen umgesetzt werden. Das Umsetzungsprodukt des cycloaliphatischen Polyisocyanats mit den Hydroxyacrylatverbindungen und den Polyolen wird in üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen und diese Lösungsmittelhaltigen Umsetzungsprodukte werden mit wässrigen Lösungen von Na-Salzen von Aminocarbonsäuren und anschließend mit Wasser und/oder der 1 - 5 Äquivalent-% NCO entsprechenden Menge an aliphatischen Diaminen versetzt, wobei man anschließend das organische Lösungsmittel abdestilliert.

EP 0 209 684 A1

Lagerstabile, strahlenhärtbare, NCO-freie, wässrige Emulsionen

Strahlenhärtbare Harze erzielen ein hohes Leistungsbild lacktechnisch relevanter Prädikate. Die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Filme, die Wetter- und Chemikalienbeständigkeit der erzielten Beschichtungen haben heute einen hohen Stand erzielt.

Dergleichen Harze enthalten viskositäts- oder applikationsbedingt geringe oder erhebliche Anteile an monomeren, d. h. an niedermolekularen Bestandteilen, sogenannten Reaktivverdünnern. Beispielsweise seien Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Alkylacrylester, genannt.

Zur Beschichtung saugfähiger oder poröser Untergründe sind als Nachteile solcher Systeme zu nennen: das Eindringvermögen in den Untergrund und eine Armierung saugfähiger Substrate nach Härtung. Bei besonders porösen Substraten werden tief eingedrungene Flüssiganteile nicht oder nicht vollständig bei der Strahlenhärtung polymerisiert und verbleiben in Flüssigform im Untergrund.

Diese niedermolekularen Reaktivverdünnner finden zur Handhabung der Viskosität und Regulierung der Schichtdicke in Mengen von 20 -70 Gewichtsteilen neben höhermolekularen Harzanteilen Verwendung. Sie sind im allgemeinen gesundheitlich bedenklich oder geruchsbelästigend.

Selbst bei weitgehender Polymerisation aller Bestandteile solcher Harzsysteme -d. h. Einbau der Reaktivverdünnner in das System -haftet vielen gehärteten Filmen oder Beschichtungen auch nach der Härtung noch ein Eigengeruch des Ausgangscharzes, im wesentlichen der Reaktivverdünnner an, der als Belästigung registriert wird. Es bereitet auch Schwierigkeiten, mit reaktivverdünnnerhaltigen Harzen dünne Filme von 5 oder 10 μm nach Härtung zu erzielen, es sei denn, man verwendet anteilmäßig bei solchen Applikationen noch zusätzlich konventionelle Lösungsmittel, die vor der Strahlenhärtung zur Abdunstung gelangen.

Es liegt also auf der Hand, chemische und technologische Schritte zu ermitteln, um die vorgenannten Nachteile zu reduzieren oder gar zu eliminieren.

Die sukzessive Reduzierung von Reaktivverdünnern durch Wasser, d. h. die anteilmäßige Verwendung sowohl von Reaktivverdünnern wie auch von Wasser führt zu Wasser-in-Öl-Dispersio-
nen, die nach Härtung leistungsfähige Filme liefern; ein Nachteil ist, daß sie keine stabilen Öl-in-Wasser-Dispersio-
nen bilden und nur begrenzt was-
serverdünnbar sind. Als weiteren Nachteil bilden sie nach physikalischer Trocknung zunächst kle-
brige Filme, auch treten Geruchsbelästigung und Verdampfungsverluste von Reaktivverdünnern auf.

5 Die unmittelbare Schmelzdispergierung von Acrylharzen in Wasser ohne Hilfe von niedrigviskosen Monomeren bereitet Schwierigkeiten. Die Viskositätslage solcher Harze ist hoch, die Gefahr thermischer Aktivierung der Acrylanteile unter vorzeitiger Polymerisation ist gegeben, da Verarbeitungstemperaturen oberhalb 100 °C problematisch sind.

10 Die technologische Lösung solcher Probleme erfordert also die hilfsweise Verwendung klassischer Lösungsmittel, wie z. B. von Aceton, im Rahmen der chemischen Umsetzung der Ausgangsprodukte miteinander bis zum fertigen Harz. Nach Überführung in die wässrige Phase erfolgt die destillative Entfernung der Acetonanteile, wobei schließlich eine strahlenreaktive wässrige Dispersion vorliegen soll, die sowohl frei von Reaktivverdünnern wie auch von sonstigen organischen Lösungsmitteln ist.

15 20 Für einen solchen Prozeß, aber auch im Hinblick auf das angestrebte Leistungsbild, bieten sich Urethanacrylionomer-Systeme an. Mit Hilfe von Hydroxyalkylacrylaten können z. B. Polyisocyanate partiell acryliert werden. Durch weitere chemische Reaktionen mit Polyolen wird sowohl der Harzcharakter des Urethanacrylats beeinflußt, als auch das Leistungsbild der gehärteten Filme festgelegt. Durch anteilmäßigen Einbau von aciden Gruppen (-COOH, -SO₃H etc.) sollen diese Harze mit Hilfe von Alkalihydroxyden (NaOH, KOH) in Wasser dispergiert werden.

25 30 35 40 45 Auch durch anteilmäßigen Einbau von tertären Aminen (Hydroxyaminen etc.) sollen solche Harze mit Hilfe von anorganischen oder organischen Säuren in Wasser dispergiert werden. Nach destillativer Entfernung des Acetons sollen jeweils lösungsmittelfreie wässrige Lösungen oder Dispersio-
nen vorliegen. Es zeigte sich aber, daß nach diesem Schema hergestellte Harze entweder noch vor Entfernung des Acetons oder aber wenige Stunden nach der Herstellung der Dispersion koagulierten. Zahlreiche wässrige Dispersio-
nen bilden nach physikalischer Trocknung feste, trockene, matte Filme, die Dispersio-
nen koagulieren nach kurzer Zeit, da emulgierte wie auch suspendierte Anteile vorliegen.

50 Ausgehend von aliphatischen Diisocyanaten, wie Hexamethylendiisocyanat, Methylpentamethylendiisocyanat oder Trimethylhexamethylendiisocyanat ist es nicht gelungen, durch stufenweise Acrylierung, Urethanbildung und Emulgierung des resultierenden Harzes stabile Emulsionen herzustellen. Bei Mitverwendung von Triolen kam es zur Gelierung der Harze, bei Ausschluß von Triolen zu

Suspensionsanteilen in der Emulsion und nachfolgender Pastenbildung. Die Filme trocknen in Form rissiger, matter Beschichtungen auf, die unbrauchbar sind.

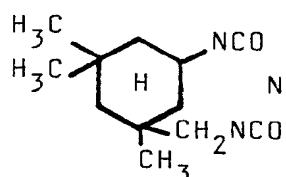
Es ist nun überraschenderweise gelungen, ausgehend von cyclischen Polyisocyanaten nach partieller Umsetzung mit gesättigten und ungesättigten Polyolen, ja sogar mit Triolen, die noch NCO-haltigen acetonischen Präpolymerlösungen mit sowohl wässrigen Lösungen der Natriumsalze von Monoaminocarbonsäuren als auch unter Mitverwendung von Wasser und/oder aliphatischen Diaminen als Reaktanten unter Harnstoffausbildung in wässrige Dispersionen zu überführen, die nach destillativer Entfernung des Acetons lagerstabile, wässrige, anionische Emulsionen vorstellen, bei Raumtemperatur glänzende, klebfreie Filme bilden und nach Strahlenhärtung leistungsfähige Beschichtungen ergeben.

Gegenstand der Erfindung sind daher lagerstabile strahlenhärtbare, NCO-freie, wässrige Emulsionen auf Basis ionischer Urethan-harnstoffacrylate, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus zu 10 - 60 Äquivalent-% NCO mit Hydroxyalkylacrylat, partiell acrylierten cycloaliphatischen Polyisocyanaten, die anschließend zu 20 - 75 Äquivalent-% NCO mit Polyhydroxyverbindungen, danach zu 5 - 15 Äquivalent-% NCO mit Na-Salzen von Aminocarbonsäuren und schließlich mit Wasser und/oder der 1 - 5 Äquivalent-% NCO entsprechenden Menge an aliphatischen Diaminen umgesetzt werden, bestehen.

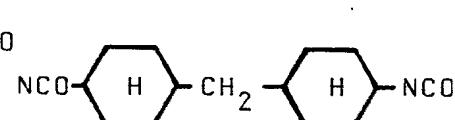
Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt des cycloaliphatischen Polyisocyanats mit den Hydroxyacrylatverbindungen und den Polyolen in üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen wird und diese Lösungsmittelhaltigen Umsetzungsprodukte mit wässrigen Lösungen von Na-Salzen von Aminocarbonsäuren und anschließend mit Wasser und/oder der 1 - 5 Äquivalent-% NCO entsprechenden Menge an aliphatischen Diaminen versetzt werden, wobei anschließend das organische Lösungsmittel abdestilliert wird.

5 Harnstoffsegmente sind vorteilhafte Modifikatoren der Filmeneigenschaften von Polyurethanen hinsichtlich der Reißfestigkeit und Dehnung, aber auch des Abriebs und der Haftung der Filme. Aufgrund der limitierten Verträglichkeit von Harnstoffgruppen mit Urethangruppen in polyfunktionellen Harzsystemen, die durch geeignete Reaktivverdünnung, wie Vinylpyrrolidon, Alkylacrylate, verbessert werden, ist es überraschend, daß die erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Acrylurethan-harnstoff-Emulsionen frei von jeglichen Reaktivverdünnern, verträgliche und stabile Emulsionen ausbilden.

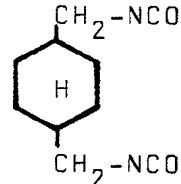
10 15 20 25 30 Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion geeigneten und beanspruchten cyclischen Diisocyanate sind solche wie Isophorondiisocyanat (IPDI), Diisocyanato-dicyclohexylmethan (HyleneW), Diisocyanatodimethylcyclohexan (HXDI) und analog substituierte Strukturen:



Isophorondiiso-
cyanat



HyleneW



HXDI

Als organisches Lösungsmittel ist insbesondere Aceton geeignet; aber auch Tetrahydrofuran, Methylmethyleketon usw. kommen u. a. in Frage.

Die zur Acrylierung der erfindungsgemäß herzustellenden Dispersionen geeigneten Verbindungen sind Hydroxyalkylacrylate, vorzugsweise Hydroxyethylacrylat. Die zur Urethanharzausbildung der beanspruchten Dispersion geeigneten Polyole sind Oxyester und Oxyether, insbesondere Poly-

50 tramethylendiole mit einem Molgewicht 500 - 2 000, aber auch Triole wie Trimethylolpropan oder Glycerin. Der Einsatz jeweils in den beanspruchten Äquivalentprozenten NCO ist besonders geeignet.

55 Geeignete Aminocarbonsäuren sind z. B. Aminoessigsäure, Aminobuttersäure, Aminopropionsäure und insbesondere Aminocapronsäure. Geeignete Diamine sind z. B. Ethylen diamin, Hexamethylendiamin, Isophorondiamin und insbesondere Trimethylhexamethylendiamin (TMD).

Der zur Emulgierung der erfindungsgemäßen Harze geeignete Emulgator ist die NCO-reaktive Aminocapronsäure in Form ihres Natriumsalzes; es wird durch Verseifung von Caprolactam mit NaOH in einfachster Weise gebildet.

Die Emulgierung des Harzes erfolgt mit vorgenannten Emulgatoren in der acetonischen Lösung des noch NCO-haltigen Harzes in wenigen Minuten unter Harnstoffbildung. Nach Zugabe restlicher Wassermengen und Diamin und destillativer Entfernung von Aceton fallen feindisperse urethanharnstoffacryl-Emulsionen hoher Lagerstabilität an. Die Harnstoffbildung erfolgt über Aminocarbonsäure, Wasser und Diamin.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersio-
nen sind auch frei von jeglichen sonstigen organi-
schen Lösungsmitteln oder sogenannten Reaktiv-
verdünnern, sie können ausgehend von ca. 55 %
Feststoff mit beliebigen Mengen Wasser verdünnt
und appliziert werden. Sie können pigmentiert oder
thixotropiert werden, bilden hochglänzende Filme
oder Beschichtungen und können auch mattiert
werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersio-
nen sind über Monate dunkellagerstabil. Die strah-
lengehärteten Beschichtungen sind weitgehend
licht- und wetterstabil, können aber auch mit Hilfe
klassischer Stabilisatoren stabilisiert werden.

Das Leistungsbild der erfindungsgemäß herge-
stellten Dispersio-
nen ist dem ähnlich strukturierter, aber reaktivverdünnungshaltigen Polyurethanharnstof-
facrylate gleichzusetzen, z. B. hinsichtlich der Film- und Foliendaten der gehärteten Harze, wie in den Beispielen dargelegt wird. Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersio-
nen können besonders auf saugfähigen und porösen Substraten, wie Papier, Pappe, Textil, Vlies, Holz, Leder etc., Verwendung finden.

Die erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Dispersio-
nen sind aber gegenüber den vorstehend genannten Systemen mit Reaktivverdünnern geruchsfreie Systeme sowohl in Harzform, nach physikalischer Trocknung und auch nach Strahlenhärtung. Abdampfverluste organischer Anteile sind bei ihrer Applikation nicht ersichtlich, gesundheitliche Beeinträchtigungen bei ihren Handhabungen sind nicht erkennbar.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersio-
nen übertreffen in ihrem Gesamtleistungsbild den Stand der Technik. Sie können erforderlichenfalls auch auf nicht saugfähigen Untergründen, wie Metall und Kunststoffen, appliziert werden, z. B. auf gebonderten Metallen oder weichmacherhaltigen Kunststoffen, sind gute Haftung gegeben.

Beispiel 1 (Vergleich)

Urethanharnstoffacryldispersion

5 Basis: HDI-Polyether/2 HEA/TMP/Na-Salz der Amino-
capronsäure

10 In eine Vorlage von 1 176 g Hexamethylendiisocyanat (HDI) (7 Mol) und 1,5 g Dibutylzinnlaurat - (DBTL) werden unter Rühren innerhalb von ca. 2 h ein Gemisch von 1 272,7 g Polytetrahydrofuranether (2 Mol) MG ca. 650, OH-Zahl = 176 mg KOH/g, TERATHANE R 650, Fa. DuPont, 352,9 g 2-Hydroxyethylacrylat (3 Mol) OH-Zahl = 476 mg KOH/g und 268 g Trimethylolpropan (2 Mol), bei 25 -35 °C zugetropft, bei Aufheizung auf 50 -60 °C nach ca. 3 -4 Stunden bis zur Ausbildung eines NCO-haltigen Harzes (1,4 -1,6 Gew.-% NCO) gerührt. Nach Zugabe von 3 071 g Aceton ist der Versuch im Kolben geliert.

Beispiel 2 (Vergleich)

Urethanharnstoffacryldispersion

25 Basis: Methylpentamethylendiisocyanat (MPDI) Polyether/2 HEA/TMP/Na-Salz der Aminocapronsäure

30 In Analogie zu Beispiel 1 werden 1 176 g MPDI - (7 Mol) zur Umsetzung gebracht.

35 Die Gelierung des Produktes erfolgte noch vor Zugabe der acetonischen Verdünnung.

Beispiel 3 (Vergleich)

Urethanharnstoffacryldispersion

40 Basis: HDI-Polyether/2 HEA/Na-Salz der Aminocapronsäure

45 In eine Vorlage von 672 g HDI (4 Mol) und 1,1 g Dibutylzinnlaurat werden unter Rühren innerhalb von ca. 1 h ein Gemisch von 1 272,7 g Polytetrahydrofuranether (2 Mol), OH-Zahl = 176 mg KOH/g, 235,3 g 2-Hydroxyethylacrylat (2 Mol), OH-Zahl = 476 mg KOH/g bei 25 -35 °C zugetropft, bei Aufheizung auf 50 -60 °C ca. 3 -4 h bis zur Ausbildung eines NCO-haltigen Harzes (3,9 Gew.-% NCO) gerührt. Nach Zusatz von 2 181 g Aceton werden in das Reaktionsprodukt bei ca. 40 -50 °C 619 g Natriumsalz der Aminocapronsäure in Form einer 30 %igen wässrigen Lösung unter Rührung innerhalb von 5 Minuten eingetragen. Anschließend

werden in das Reaktionsprodukt 3 117 g H₂O einge-
tragen. Die noch acetonhaltige wäßrige Dispersion
wird im Rotationsverdampfer von Aceton befreit.
Hierbei kam es zur Phasentrennung mit partieller
Sedimentation der Dispersion. Be-
schichtungsversuche ergaben matte rissige Ob-
erflächenfilme. Die Suspension zementierte nach
24 Stunden zu einer festen Masse.

Beispiel 4 (Vergleich)

Urethanamstoffacryldispersion

Basis: Methylpentamethylendiisocyanat/Polyether/2
HEA/Na-Salz der Aminocapronsäure

In Analogie zu Beispiel 3 werden 672 g MPDI -
(2 Mol) zur Umsetzung gebracht. Nach destillativer
Entfernung der Acetonanteile resultiert eine feintei-
lige Dispersion, die matte Filme ausbildet. Nach 24
h Lagerung der Dispersion fällt eine pastenartige
Konsistenz an. Nach Verdünnung mit Wasser
kommt es zur Phasentrennung von Feststoff und
Wasser.

Beispiel 5 (Vergleich)

Urethanamstoffacryldispersion

Basis: Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI-
)Polyether/2 HEA/Na-Salz der Aminocapronsäure

In Analogie zu Beispiel 3 werden 840 g TMDI -
(4 Mol) zur Umsetzung gebracht, bis zur Ausbil-
dung eines NCO-haltigen Harzes (3,6 Gew.%
NCO). Nach Zusatz von 2 349,1 g Aceton werden in

das Reaktionsprodukt bei ca. 40 -50 °C 616 g
Natriumsalz der Aminocapronsäure in Form einer
30 %igen wäßrigen Lösung unter Rühring inner-
halb von 5 Minuten eingetragen. Anschließend wer-
den in das Reaktionsprodukt 3 369,8 g Wasser
eingetragen. Die acetonhaltige wäßrige Dispersion
wird im Rotationsverdampfer von Aceton befreit.

Die Dispersion bildet matte rissige Filme aus. Nach
24 h Lagerung kam es zur Phasentrennung von
Feststoff und Wasser.

Beispiel 6

Urethanamstoffacryldispersion

Basis: Isophorondiisocyanat-Polyether/2
HEA/TMP/Na-Salz der Aminocapronsäure

In Analogie zu Beispiel 1 werden anstelle von
Hexamethylendiisocyanat 1 554 g Isophorondiiso-
cyanat (7 Mol) + 3,4 g DBTL zur Umsetzung
gebracht, bis zur Ausbildung eines NCO-haltigen
Harzes (1,4 Gew.-% NCO). Nach Zusatz von 3 451 g
Aceton werden in das Reaktionsprodukt bei ca. 40
-50 °C 469,3 g Natriumsalz der Aminocapronsäure
in Form einer 30 %igen wäßrigen Lösung unter
Rühring innerhalb von 5 Minuten eingetragen. An-
schließend werden in das Reaktionsprodukt 5 059
g Wasser eingetragen. Die acetonhaltige wäßrige
Dispersion wird im Rotationsverdampfer von Ace-
ton befreit.

Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt ca.
35 40 Gew.-%. Die Viskosität der Dispersion: DIN 4
Becher 17 sek. Die Dunkellagerstabilität bei 60 °C
ist > 2 Monate. Nach physikalischer Trocknung der
Dispersion erhält man folgende Stahlblechdaten:

40

Pendelhärte nach König (sek)	45
gem. DIN 53 157	
Erichsentiefung (mm)	>10,0
gem. DIN 53 156	

Stahlblech- und Foliendaten nach Härtung der Di-
spersion bei Zusatz von 2,5 Gew.-% (bezogen auf
Feststoff) I-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-

50 methylpropan-1-on (DAROCUR® 1 116 der Firma
Merck, Darmstadt) mit 200 Watt/inch in 5 Sekun-
den.

55

Pendelhärte nach König (sek)	119
gem. DIN 53 157	
Erichsentiefung (mm)	>10,0
gem. DIN 53 156	
Schichtdicke (μm)	130
Bruchspannung (N/mm ²)	37,5 ± 4,0
gem. DIN 53 455	
Bruchdehnung (%)	8 ± 4

Beispiel 7

Urethanharnstoffacryldispersion

Basis: Isophorondiisocyanat-Polyether/2 HEA/TMP
Na-Salz der Aminocapronsäure

In eine Vorlage von 1110 g Isophorondiisocyanat (5 Mol) und 2,8 g Dibutylzinnlaurat (DBTL) werden unter Rührung innerhalb von ca. 2 h ein Gemisch von 145,4 g Polytetrahydrofuranether (1,8 Mol) MG ca. 650, OH-Zahl = 176 mg KOH/g TERATHANE^R 650 Firma DuPont, 235,3 g 2-Hydroxyethylacrylat (2 Mol), OH-Zahl = 476 mg KOH/g und 134 g Trimethylolpropan (1 Mol) bei 25 -35 °C zugetropft,

15 bei Aufheizung auf 50 -60 °C nach ca. 3 -4 h bis zur Ausbildung eines NCO-haltigen Harzes 2,4 Gew.-% NCO gerührt. Nach Zusatz von 2 754,8 g Aceton werden in das Reaktionsprodukt bei ca. 40 -50 °C 398 g Na-Salz der Aminocapronsäure in Form einer 30 %igen wäßrigen Lösung unter Rührung innerhalb von 5 Minuten eingetragen. Anschließend werden in das Reaktionsprodukt 3 610 g Wasser + 31,6 g Trimethylhexamethylendiamin - (0,2 Mol) eingetragen. Die acetonhaltige wäßrige Dispersion wird im Rotationsverdampfer von Aceton befreit. Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt ca. 42,0 Gew.-%. Die Viskosität der Dispersion: DIN 4 Becher 18 (sek). Die Dunkellagerstabilität bei 60 °C ist >2 Monate.

20 Nach physikalischer Trocknung der Dispersion erhält man folgende Stahlblechdaten:

25

Pendelhärte nach König (sek)	19
gem. DIN 53 157	
Erichsentiefung (mm)	>10,0
gem. DIN 53 156	

30 Stahlblech- und Foliendaten nach Härtung der Dispersion bei Zusatz von 2,5 Gew.-% DAROCUR^R 116 mit 200 Watt/inch in 5 Sekunden:

35

Pendelhärte nach König (sek)	45
gem. DIN 53 157	
Erichsentiefung (mm)	>10,0
gem. DIN 53 156	
Schichtdicke (μm)	145
Bruchspannung (N/mm ²)	27,2 ± 4,5
gem. DIN 53 455	
Bruchdehnung (%)	105 ± 14

Beispiel 8**Urethanharstoffacryldispersion**

Basis: Isophorondiisocyanat-Polyether/2 HEA/TMP/Na-Salz der Aminocapronsäure

In eine Vorlage von 1 332 g Isophorondiisocyanat (6 Mol) und 3,6 g Dibutylzinnlaurat (DBTL) werden unter Rühren innerhalb von ca. 2 h ein Gemisch von 1 781,8 g Polytetrahydrofuranether (2,8 Mol), OH-Zahl = 176 mg KOH/g TERATHANE^R 650, Fa. DuPont, 235,3 g 2-Hydroxyethylacrylat (2 Mol), OH-Zahl = 476 mg KOH/g und 134 g Trime-

thylolpropan (1 Mol) bei 25 -35 °C zugetropft, bei Aufheizung auf 50 -60 °C nach ca. 3 -4 h bis zur Ausbildung eines NCO-haltigen Harzes (1,89 Gew.-% NCO). Nach Zusatz von 3 614 g Aceton werden in das Reaktionsprodukt bei ca. 40 - 50 °C 477,5 g Natriumsalz der Aminocapronsäure in Form einer 30 %igen wässrigen Lösung unter Rührung innerhalb von 5 Minuten eingetragen. Anschließend werden in das Reaktionsprodukt 4 749 g Wasser + 31,6 g Trimethylhexamethylendiamin (0,2 Mol) eingetragen. Die acetonhaltige wässrige Dispersion wird im Rotationsverdampfer von Aceton befreit. Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt ca. 42,0 Gew.-%. Die Viskosität der Dispersion: DIN 4 Becher 16 (sek). Die Dunkellagerstabilität bei 60 °C ist > 2 Monate. Nach physikalischer Trocknung der Dispersion erhält man folgende Stahlblechdaten:

Pendelhärte nach König	(sek)	13
gem. DIN 53 157		
Erichsentiefung	(mm)	>10,0
gem. DIN 53 156		

Stahlblech- und Foliendaten nach Härtung der Dispersion bei Zusatz von 2,5 Gew.-% DAROCUR^R 116 mit 200 Watt/inch in 5 Sekunden:

Pendelhärte nach König	(sek)	24
gem. DIN 53 157		
Erichsentiefung	(mm)	>10,0
gem. DIN 53 156		
Schichtdicke	(µm)	94
Bruchspannung	(N/mm ²)	19,0 ± 1,3
gem. DIN 53 455		
Bruchdehnung	(%)	135 ± 7

Beispiel 9**Urethanharstoffacryldispersion**

Basis: HyleneW/Polyether/2 HEA/TMP/Na-Salz der Aminocapronsäure

In Analogie zu Beispiel 8 werden 1 572 g HyleneW (6 Mol) Dicyclohexylmethanidisocyanat zur Umsetzung gebracht bis zur Ausbildung eines NCO-haltigen Harzes (1,3 Gew.-% NCO). Nach Zu-

satz von 3 854 g Aceton werden in das Reaktionsprodukt bei ca. 40 -50 °C 486,7 g Natriumsalz der Aminocapronsäure in Form einer 30 %igen wässrigen Lösung unter Rührung innerhalb von 5 Minuten eingetragen. Anschließend werden in das Reaktionsprodukt 5 915,7 g H₂O eingetragen. Die acetonhaltige wässrige Dispersion wird im Rotationsverdampfer von Aceton befreit. Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt ca. 39 Gew.-%. Die Viskosität der Dispersion: DIN 4 Becher 17 (sek). Die Dunkellagerstabilität bei 60 °C ist > 2 Monate. Nach physikalischer Trocknung der Dispersion erhält man folgende Stahlblechdaten:

Pendelhärte nach König	(sek)	17
gem. DIN 53 157		
Erichsentiefung	(mm)	>10,0
gem. DIN 53 156		

Stahlblech- und Foliendaten nach Härtung der
Dispersionen bei Zusatz von 2,5 Gew.-% DARO-
CUR^R I II6 mit 200 Watt/inch in 5 Sekunden:

Pendelhärte nach König	(sek)	33
gem. DIN 53 157		
Erichsentiefung	(mm)	>10,0
gem. DIN 53 156		
Schichtdicke	(μm)	125
Bruchspannung	(N/mm ²)	21,5 ± 4,5
gem. DIN 53 455		
Bruchdehnung	(%)	110 ± 14

Beispiel I0

Urethanharnstoffacryldispersion

Basis: HXDI/Polyether/2 HEA/TMP/Na-Salz der Aminocapronsäure

In Analogie zu Beispiel 8 werden 1 164 g HXDI - (6 Mol) Bis-(Isocyanatomethyl)-cyclohexan zur Umsetzung gebracht, bis zur Ausbildung eines NCO-haltigen Harzes (1,3 Gew.-% NCO). Nach Zusatz

30 von 3 446 g Aceton werden in das Reaktionsprodukt bei ca. 40 -50 °C 435,2 g Natriumsalz der Aminocapronsäure in Form einer 30 %igen wässrigen Lösung unter Rührung innerhalb von 5 Minuten eingetragen. Anschließend werden in das Reaktionsprodukt 7 395 g H₂O + 15,8 g Trimethylhexamethylenediamin (0,1 Mol) eingetragen. Die acetonhaltige wässrige Dispersion wird im Rotationsverdampfer von Aceton befreit. Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt ca. 32 Gew.-%. Die Viskosität der Dispersion: DIN 4 Becher 39 (sek). Die Dunkel-lagerstabilität bei 60 °C ist >2 Monate.

40 Nach physikalischer Trocknung der Dispersion erhält man folgende Stahlblechdaten:

Pendelhärte nach König	(sek)	15
gem. DIN 53 157		
Erichsentiefung	(mm)	>10,0
gem. DIN 53 156		

50 Stahlblech- und Foliendaten nach Härtung der Dispersion bei Zusatz von 2,5 Gew.-% DAROCUR^R I II6 mit 200 Watt/inch in 5 Sekunden:

Pendelhärte nach König	(sek)	30
gem. DIN 53 157		
Erichsentiefung	(mm)	>10,0
gem. DIN 53 156		
Schichtdicke	(μm)	84
Bruchspannung	(N/mm ²)	5,6 \pm 1,0
gem. DIN 53 455		
Bruchdehnung	(%)	57 \pm 12

Ansprüche

1. Lagerstabile, strahlenhärtbare, NCO-freie, wässrige Emulsionen auf Basis ionischer Urethan-harnstoffacrylate,

dadurch gekennzeichnet,

daß sie aus zu 10 - 60 Äquivalent-% NCO mit Hydroxyalkylacrylat, partiell acrylierten cycloaliphatischen Polyisocyanaten, die anschließend zu 20 -75 Äquivalent-% NCO mit Poly-hydroxylverbindungen, danach zu 5 -15 Äquivalent-% NCO mit Na-Salzen von Aminocarbonsäuren und schließlich mit Wasser und/oder der 1 -5 Äquivalent-% NCO entsprechenden Menge an aliphatischen Diaminen umgesetzt werden, bestehen.

2. Verfahren zur Herstellung der Emulsionen nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Umsetzungsprodukt des cycloaliphatischen Polyisocyanats mit den Hydroxyacrylatverbindungen und den Polyolen in üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen wird und diese Lösungsmittelhaltigen Umsetzungsprodukte mit wässrigen Lösungen von Na-Salzen von Aminocarbonsäuren und anschließend mit Wasser und/oder der 1 -5 Äquivalent-% NCO entsprechenden Menge an aliphatischen Diaminen versetzt werden, wobei anschließend das organische Lösungsmittel abdestilliert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß das organische Lösungsmittel Aceton ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Umsetzungsprodukte in den organischen Lösungsmitteln zu 70 -30, insbesondere 50 % Feststoff bestehen und die wässrige Phase zu 80 -30, insbesondere 50 -40 %, Feststoff.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86107515.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	<p>DE - A1 - 2 936 039 (BAYER AG)</p> <p>* Ansprüche; Seite 20, Zeilen 1-8 *</p> <p>-----</p>	1	<p>C 09 D 3/72</p> <p>C 08 G 18/67</p>
			<p>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)</p> <p>C 09 D</p> <p>C 08 G 18/00</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	07-10-1986	PAMMINGER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	